

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takuya SAITO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONER, METHOD OF MAKING, METHOD OF USING

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Japan          | 2003-075828               | March 19, 2003        |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Richard L. Treanor

Registration No. 36,379

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月19日

出願番号  
Application Number: 特願2003-075828  
[ST. 10/C]: [JP2003-075828]

出願人  
Applicant(s): 株式会社リコー

2003年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0208394

【提出日】 平成15年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【請求項の数】 19

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 斉藤 拓也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 山下 裕士

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 渡辺 陽一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 杉山 恒心

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒中に、少なくとも活性水素と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を含む結着樹脂、着色剤、離型剤を含有したトナー組成物を溶解或いは分散させ、該トナー組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させるとともに伸長反応させ、有機溶媒を除去、洗浄、乾燥して得られるトナーにおいて、該トナーの表面にフッ素原子を有する化合物を含有しており、フッ素原子の存在量 (F) と炭素原子の存在量 (C) の関係が XPS の測定で、 $0.01 \leq F/C \leq 0.50$  を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 該トナーバインダーが、該変性ポリエステル系樹脂 (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比が  $5/95 \sim 75/25$  であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 該トナー粒子の体積平均粒径が  $3 \sim 7 \mu m$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 該トナー粒子の  $D_v/D_n$  が  $1.25$  以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 該トナー粒子の平均円形度が  $0.94 \sim 0.99$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 該トナーのガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $40 \sim 70^\circ C$  あることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 該トナーの流出開始温度 ( $T_{fb}$ ) が  $80 \sim 170^\circ C$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 該水系媒体に微粒子を添加することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 該微粒子は平均粒径が  $5 \sim 500 nm$  である樹脂微粒子であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】 該樹脂微粒子は製造工程において、ラジカル重合性を有す

る界面活性剤あることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】 該トナー粒子中に含有されるポリエステル樹脂の THF 可溶分の分子量分布において、分子量のピークが 1000～30000、30000 以上成分が 1% 以上、且つ、数平均分子量が 2000～15000 であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 12】 該トナー粒子中に含有されるポリエステル樹脂の THF 可溶分の分子量分布において、分子量 1000 以下成分が 0.1～5.0% であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 13】 該トナー粒子中に含有されるポリエステル樹脂の THF 不溶分が 1～15% であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 14】 該乳化分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧および／もしくは加熱の条件下で行われることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 15】 該トナー粒子中に、離型材としてワックスを含有することを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 16】 請求項 1～15 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項 17】 請求項 1～15 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されていることを特徴とするトナーボトル。

【請求項 18】 請求項 1～15 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項 19】 請求項 1～15 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを装填したことを特徴とするカラー画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷

像を顕像化する静電荷像現像用トナー、現像剤、トナーボトル、カラー画像形成方法及びカラー画像形成装置に関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来より、電子写真装置や静電記録装置等において、電氣的または磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着させている。静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉碎法と懸濁重合法がある。粉碎法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉碎、分級することによりトナーを製造している。粉碎法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉碎し、分級できるものでなければならない。この要請から、溶融混合した組成物は、十分に脆くせざるを得ない。このため、実際に上記組成物を粉碎して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、例えば、粒径  $5\mu\text{m}$  以下の微粉と  $20\mu\text{m}$  以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉碎法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

### 【0003】

近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法はラジカル重合反応を用いるので、それに用いるバインダー（結着樹脂）用モノマーは人体に対して有害性の

スチレンモノマーやアクリルモノマーに制限され、また得られるトナーにはこれらの成分が含まれるため、環境上の問題がある。また、懸濁重合法で得られるトナー粒子は真球であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

#### 【0004】

このため、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（特許第2537503号公報）（特許文献1）。しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が、表面だけでなく、粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

#### 【0005】

これらを改良する物として、トナーの流動性改良、低温定着性改良、ホットオフセット性改良を目的に、トナーバインダーとしてウレタン変性されたポリエステル<sup>1</sup>の伸長反応物からなる実用球形度が0.90～1.00の乾式トナー（特開平11-133665号公報）（特許文献2）が提案されている。また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーが特開平11-149180号公報（特許文献3）及び2000-292981号公報（特許文献4）等に記載されている。これらの公報に記載されたトナーの製造方法は、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを水系媒体中でアミンと重付加反応させる高分子量化工程を含むものである。しかしながら、前記のような重合法により得られる重合トナーの場合、末端アミンがトナー粒子の表面に露出すると逆帯電を引き起こすことが考えられる。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特許第2537503号公報

## 【特許文献2】

特開平11-133665号公報

## 【特許文献3】

特開平11-149180号公報

## 【特許文献4】

2000-292981号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

トナー粒子に帯電性を付与する方法として、一般的にシリカ、チタンなどの無機微粒子を外添する方法が知られている。しかし、トナー粒子に添加させたこれらの微粒子は、現像剤中で長時間攪拌されることでトナー粒子内部に埋没してしまい、経時の帯電安定性を保証するものではない。また、無機微粒子をハイブリダイゼーションシステム等を用いてメカノケミカル処理を施しトナー表面に固定化する方法も知られているが、微粒子によりトナー表面が被膜化してしまうため定着特性に悪影響を与える。

## 【0008】

また、帯電制御剤をトナー組成物に添加する方法も広く使われているが、本発明にも該当する、水系溶媒中にトナー組成物を分散・溶解させて造粒するトナー製造法では、帯電制御剤がトナー中に均一に分散せず、帯電性、特に初期における帯電、即ち、帯電の立ち上がり性を確保するのは非常に難しい。

## 【0009】

そこで、トナー粒子に帯電性を付与する方法として、強い帯電性を持つフッ素原子をトナー粒子上に存在する構成を見出した。例えば、フッ素系界面活性剤を用いてフッ素原子をトナー表面に、物理的に吸着若しくは化学的に結合させる方法がある。特に、前記のような重合法では、トナー表面に存在する正帯電性起因のアミン基や、粒度分布制御のために水系媒体中に添加する樹脂微粒子の、乳化

剤起因のカルボニル基若しくはスルホニル基を、選択的に強い負帯電性の置換基へと処理することが可能である。または、前記のような重合法で用いられる樹脂微粒子表面にフッ素が現れるようにする方法がある。特に、前記のような重合法では工程上ハイブリダイゼーションのようなメカノケミカル処理を行うことなくトナー表面に樹脂微粒子を吸着させることが可能である。

#### 【0010】

トナー粒子表面にフッ素原子を導入する方法として、ソープフリー乳化重合で得られた粒子をフッ素系界面活性剤で処理しトナー表面に固定化する方法（特許第3104883号）や、樹脂微粒子を含フッ素4級アンモニウム塩と反応させトナー表面に固着させる方法（特許第3258750号）があるが、上記のようなメリットは得られない。

#### 【0011】

しかし、フッ素原子をトナー粒子上に存在する構成させるだけで、トナー粒子に帯電性を付与させることはできない。トナー粒子の経時帯電安定性を保証するには、トナー粒子上におけるフッ素原子の存在量を規定する必要がある。XPSの測定において、フッ素原子の存在量をF、炭素原子の存在量をCとした時、 $F/C$ が0.01未満である場合はトナー粒子にフッ素原子を導入しなかった時と比べトナー粒子に帯電機能を付与することができず、 $F/C$ が0.50を超える場合は帯電が高くなりすぎてしまうため現像ユニットに新たに補給されたトナーが帯電できなくなり地汚れを発生してしまう。

#### 【0012】

本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、トナーの高流動性、低温定着性、良好なホットオフセット性を維持しつつ、帯電安定性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナーを提供することにある。本発明の第2の目的は、感光体、帯電ローラ、現像ローラ等への汚染がなく、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができるトナーを提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、有機溶媒中に少なくとも活性水素と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を含む結着樹脂、着色剤、離型剤を含有したトナー組成物を溶解或いは分散させ、該トナー組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させるとともに伸長反応させ、有機溶媒を除去、洗浄、乾燥して得られるトナーにおいて、該トナーの表面にフッ素原子を有する化合物を含有しており、フッ素原子の存在量（F）と炭素原子の存在量（C）の関係がXPSの測定で、 $0.01 \leq F/C \leq 0.50$ を満たすことが重要であることを見出した。

かくして本発明によれば、以下に示すトナー、現像剤、トナーボトル、カラー画像形成方法及びカラー画像形成装置が提供される。

（１）有機溶媒中に、少なくとも活性水素と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を含む結着樹脂、着色剤、離型剤を含有したトナー組成物を溶解或いは分散させ、該トナー組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させるとともに伸長反応させ、有機溶媒を除去、洗浄、乾燥して得られるトナーにおいて、該トナーの表面にフッ素原子を有する化合物を含有しており、フッ素原子の存在量（F）と炭素原子の存在量（C）の関係がXPSの測定で、 $0.01 \leq F/C \leq 0.50$ を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

（２）該トナーバインダーが、該変性ポリエステル系樹脂（i）と共に、変性されていないポリエステル（ii）を含有し、（i）と（ii）の重量比が5/95～75/25であることを特徴とする前記（１）記載の静電荷像現像用トナー。

（３）該トナー粒子の体積平均粒径が3～7  $\mu$ mであることを特徴とする前記（１）又は（２）に記載の静電荷像現像用トナー。

（４）該トナー粒子の $D_v/D_n$ が1.25以下であることを特徴とする前記（１）～（３）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（５）該トナー粒子の平均円形度が0.94～0.99であることを特徴とする前記（１）～（４）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（６）該トナーのガラス転移点（T<sub>g</sub>）が40～70℃あることを特徴とする前記（１）～（５）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（７）該トナーの流出開始温度（T<sub>fb</sub>）が80～170℃であることを特徴とする前記（１）～（６）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) 該水系媒体に微粒子を添加することを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(9) 該微粒子は平均粒径が5～500nmである樹脂微粒子であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(10) 該樹脂微粒子は製造工程において、ラジカル重合性を有する界面活性剤あることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(11) 該トナー粒子中に含有されるポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量のピークが1000～30000、30000以上成分が1%以上、且つ、数平均分子量が2000～15000であることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(12) 該トナー粒子中に含有されるポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量1000以下成分が0.1～5.0%であることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(13) 該トナー粒子中に含有されるポリエステル樹脂のTHF不溶分が1～15%であることを特徴とする前記(1)～(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(14) 該乳化分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧および／もしくは加熱の条件下で行われることを特徴とする前記(1)～(13)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(15) 該トナー粒子中に、離型材としてワックスを含有することを特徴とする前記(1)～(14)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(16) 前記(1)～(15)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

(17) 前記(1)～(15)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されていることを特徴とするトナーボトル。

(18) 前記(1)～(15)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とするカラー画像形成方法。

(19) 前記(1)～(15)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを装

填したことを特徴とするカラー画像形成装置。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

【0015】

(トナー粒子表面のフッ素原子量)

本発明トナーの経時帯電安定性を保証するに、トナー粒子上におけるフッ素原子の存在量を規定する必要がある。XPSの測定において、フッ素原子の存在量をF、炭素原子の存在量をCとした時、トナー表面におけるフッ素原子の存在比を示す $F/C$ が、少なくとも、 $0.01 \leq F/C \leq 0.50$ を満たす必要があり、好ましくは $0.05 \leq F/C \leq 0.30$ 、最も好ましくは、 $0.10 \leq F/C \leq 0.20$ であることが望ましい。また、 $F/C$ が0.15未満の場合は、トナー組成物に分散させた帯電制御剤等を添加し、表面のフッ素原子の効果とトナー内部の帯電制御剤の効果を併せて、経時帯電安定性を付与する場合もある。

【0016】

(トナー表面へのフッ素原子の導入方法)

本発明トナー表面へのフッ素原子を導入する方法として、例えば、トナー粒子若しくはその原料になる結着樹脂、着色剤、離型剤を含有したトナー組成物の粒子形成後の造粒体を、フッ素系の界面活性剤を分散させた水系媒体中で攪拌処理する方法がある。フッ素系の界面活性剤を選択することにより、乾燥・風篩処理を行ったトナーは非常に小量で初期の帯電速度を著しく上昇できるだけでなく、高温高湿度下での帯電安定性を維持できる。フッ素系の界面活性剤の中でも特定のカチオン活性剤が有効であるが、事前に塩基条件下で処理を行うことによりアニオン活性剤でも同様の効果を得ることができる。フッ素系の界面活性剤以外に他の界面活性剤を、併用若しくはフッ素系界面活性剤処理の前後に行うこともある。このような処理を行ったトナーは、フッ素系界面活性剤のみで処理したトナーと比べて、初期の帯電上昇速度は若干低下するが、更なる帯電安定性が得られる。

【0017】

また、粒子形成後にフッ素系の界面活性剤を作用させる際、帯電制御剤を併用することもある。トナー組成物に含有もしくはトナー表面に付着させてもよい。いずれの場合でも、トナー表面に帯電制御剤が露出することによりさらに帯電レベルを上げ、且つ維持できる。

#### 【0018】

帯電制御剤をトナー表面に付着させる場合は、トナーのサイズよりもずっと小さな（ $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい）帯電制御剤の水性媒体分散体を作成し、フッ素系界面活性剤を粒子形成後に作用させる。このことによってフッ素系界面活性剤の吸着と帯電制御剤の微粒子をトナー表面に均一に付着できる。

#### 【0019】

帯電制御剤をトナー表面に付着させる場合に限り、帯電制御剤として樹脂微粒子も好ましい。特に乳化重合体であれば細かく安定に分散しているためにそのまま使用することが可能であり、特にフッ素化合物が配合、共重合されている、モノマーとしてスチレンとメタクリル酸を用いている、ものが帯電性に対し特に優れている。

#### 【0020】

（フッ素系界面活性剤）

本発明におけるトナー粒子表面へのフッ素原子導入の方法の1つとして、フッ素系界面活性剤を用いることによりさらに帯電性能、特に帯電立ち上り性を改良することができる。

好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンイルグルタミン酸ジナトリウム、3-〔オメガフルオロアルキル（C6～C11）オキシ〕-1-アルキル（C3～C4）スルホン酸ナトリウム、3-〔オメガフルオロアルカノイル（C6～C8）-N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（C11～C20）カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸（C7～C13）及びその金属塩、パーフルオロアルキル（C4～C12）スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-

2 ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6~C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6~C10) -N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C6~C16) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

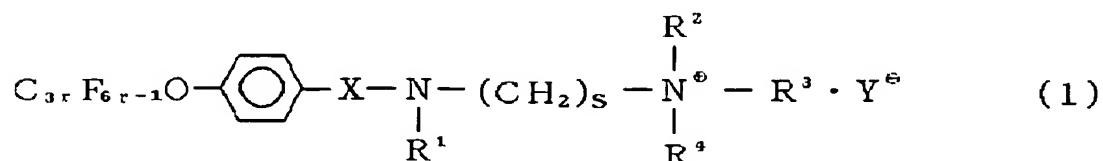
商品名としては、サーフロン S-111、S-112、S-113 (旭硝子社製)、フロラード FC-93、FC-95、FC-98、FC-129 (住友 3M 社製)、ユニダイン DS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-100、F150 (ネオス社製) などが挙げられる。

#### 【0021】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル (C6~C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族 4 級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121 (旭硝子社製)、フロラード FC-135 (住友 3M 社製)、ユニダイン DS-202 (ダイキン工業社製)、メガファック F-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

また特に、一般式 (1) にて示される含フッ素 4 級アンモニウム塩化合物を用いることにより、環境変動時における帯電量変化が少なく安定した現像剤を得ることができる。

#### 【化 1】



(式中、X、Y、 $R^1 \sim R^4$ 、r 及び s は、それぞれ以下のものを表す。

X:  $-\text{SO}_2-$  又は  $-\text{CO}-$ 、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ : 水素原子、炭素数 1～10 の低級アルキル基又はアリール基、

Y: I 又は Br、

r、s: 1～20 の整数。)

具体的には例えば、1) から 54) の構造式で示される化合物に相当する。

### 【0022】

(界面活性剤)

本発明におけるフッ素系界面活性剤の処理に併せて、他の界面活性剤で処理を行うこともある。

アニオン性の界面活性剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどが挙げられる。カチオン性界面活性剤としてはアルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型などが挙げられる。またこれらと併用して、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤を使用しても良い。

### 【0023】

( $D_v/D_n$  (体積平均粒径/個数平均粒径の比))

該トナーの体積平均粒径( $D_v$ )が3～7  $\mu\text{m}$ であり、個数平均粒径( $D_n$ )との比( $D_v/D_n$ )が1.25以下、好ましくは1.03～1.15である乾式トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中の

トナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

#### 【0024】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

#### 【0025】

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.25よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.03より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーの帯電が不十分になる場合が見られ、また、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

#### 【0026】

(円形度および円形度分布)

本発明におけるトナーは特定の形状と形状の分布を有することが重要であり、平均円形度が0.94未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光

学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を<sup>u</sup>実在粒子の周囲長<sup>u</sup>で除した値である平均円形度が0.94~0.99のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。より好ましくは、平均円形度が0.975~0.990で円形度が0.94未満の粒子が10%以下である。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-2100（東亜医用電子株式会社製）により平均円形度として計測した。具体的な測定方法は後述する。

#### 【0027】

（変性ポリエステル系樹脂）

本発明において、変性ポリエステル系樹脂としてイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーを用いることが出来る。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）としては、ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート（3）と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

#### 【0028】

ポリオール（1）としては、ジオール（1-1）および3価以上のポリオール（1-2）が挙げられ、（1-1）単独、または（1-1）と少量の（1-2）の混合物が好ましい。ジオール（1-1）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブ

チレンオキサイドなど) 付加物; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールとの併用である。3 価以上のポリオール (1-2) としては、3 ~ 8 価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど); 3 価以上のフェノール類 (トリスフェノール PA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど); 上記 3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

#### 【0029】

ポリカルボン酸 (2) としては、ジカルボン酸 (2-1) および 3 価以上のポリカルボン酸 (2-2) が挙げられ、(2-1) 単独、および (2-1) と少量の (2-2) の混合物が好ましい。ジカルボン酸 (2-1) としては、アルケレンジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など); アルケニレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など); 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4 ~ 20 のアルケニレンジカルボン酸および炭素数 8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸である。3 価以上のポリカルボン酸 (2-2) としては、炭素数 9 ~ 20 の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸 (2) としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど) を用いてポリオール (1) と反応させてもよい。

#### 【0030】

ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比  $[OH] / [COOH]$  として、通常 2/1 ~ 1/1、好ましくは 1.5/1 ~ 1/1、さらに好ましくは 1.3/1 ~ 1.02

／1である。

### 【0031】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

### 【0032】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]／[OH]として、通常5／1～1／1、好ましくは4／1～1.2／1、さらに好ましくは2.5／1～1.5／1である。[NCO]／[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5～40重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

### 【0033】

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子あたり1個未満では、架橋及び／又は伸長後の変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

## 【0034】

## (架橋剤及び伸長剤)

本発明において、架橋剤及び／又は伸長剤として、アミン類を用いることができる。アミン類 (B) としては、ジアミン (B1)、3価以上のポリアミン (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、および B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) などが挙げられる。ジアミン (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4' -ジアミノ-3, 3' ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3価以上のポリアミン (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記 B1～B5 のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1 および B1 と少量の B2 の混合物である。

## 【0035】

さらに、必要により架橋及び／又は伸長は停止剤を用いて反応終了後の変性ポリエステルの分子量を調整することができる。停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

## 【0036】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 [NCO] と、アミン類 (B) 中のアミノ基 [NH<sub>x</sub>] の当量

比  $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  として、通常  $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは  $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは  $1.2/1 \sim 1/1.2$  である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  が 2 より大きかったり  $1/2$  未満では、ウレア変性ポリエステル (i) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0037】

(未変性ポリエステル)

本発明においては、前記変性されたポリエステル (A) 単独使用だけでなく、この (A) と共に、変性されていないポリエステル (C) をトナーバインダー成分として含有させることが重要である。(C) を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上する。(C) としては、前記 (A) のポリエステル成分と同様なポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも (C) と同様である。また、(C) は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。(A) と (C) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(A) のポリエステル成分と (C) は類似の組成が好ましい。(A) を含有させる場合の (A) と (C) の重量比は、通常  $5/95 \sim 75/25$ 、好ましくは  $10/90 \sim 25/75$ 、さらに好ましくは  $12/88 \sim 25/75$ 、特に好ましくは  $12/88 \sim 22/78$  である。(A) の重量比が 5% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

#### 【0038】

(C) のピーク分子量は、通常  $1000 \sim 30000$ 、好ましくは  $1500 \sim 10000$ 、さらに好ましくは  $2000 \sim 8000$  である。 $1000$  未満では耐熱保存性が悪化し、 $10000$  を超えると低温定着性が悪化する。

#### 【0039】

本発明において、トナーのガラス転移点 ( $T_g$ ) は通常  $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $45 \sim 55^\circ\text{C}$  である。 $40^\circ\text{C}$  未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、 $70^\circ\text{C}$  を超えると低温定着性が不十分となる。架橋及び／又は伸長されたポリエステル

樹脂の共存により、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても良好な保存性を示す。トナーの貯蔵弾性率としては、測定周波数 20 Hz において  $10000 \text{ dyne/cm}^2$  となる温度 ( $T_{G'}$ ) が、通常 100℃ 以上、好ましくは 110～200℃ である。100℃ 未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーの粘性としては、測定周波数 20 Hz において 1000 ポイズとなる温度 ( $T_{\eta}$ ) が、通常 180℃ 以下、好ましくは 90～160℃ である。180℃ を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$  は  $T_{\eta}$  より高いことが好ましい。言い換えると  $T_{G'}$  と  $T_{\eta}$  の差 ( $T_{G'} - T_{\eta}$ ) は 0℃ 以上が好ましい。さらに好ましくは 10℃ 以上であり、特に好ましくは 20℃ 以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 $T_{\eta}$  と  $T_g$  の差は 0～100℃ が好ましい。さらに好ましくは 10～90℃ であり、特に好ましくは 20～80℃ である。

また、トナーが低温定着性・耐オフセット性を共に得られる条件として、反応後のトナーとしての流出開始温度 ( $T_{fb}$ ) を 80～170℃ にすることが重要である。

#### 【0040】

(微粒子)

本発明においては、トナー粒子の帯電性及び粒度分布が揃ったトナー粒径を得るために、トナー組成物を分散させる水系媒体中に微粒子を分散させる場合がある。微粒子は水系媒体中で水に難溶の固体状で存在するものであり、平均粒径が 0.01 から 1  $\mu\text{m}$  の微粒子のものが好ましい。

#### 【0041】

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。さらに好ましくはリン酸三カルシウム、

炭酸カルシウム、コロイド状酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。特に水中でリン酸ナトリウムと塩化カルシウムを塩基性下反応させて合成したヒドロキシアパタイトが好ましい。また、有機物の微粒子としては低分子有機化合物の微結晶などがある。

#### 【0042】

微粒子と、その表面に固着される微粒子の大きさの関係は、トナー粒子の粒径を  $R$ 、微粒子の粒径を  $R_s$  とすると、少なくとも両者の関係が  $5 \leq R/R_s \leq 2000$  を満たしており、好ましくは  $20 \leq R/R_s \leq 200$  を満たしていることが望ましい。両者の関係がこの範囲に外れる場合、微粒子による粒径制御の効果が著しく低下することがわかっている。また、樹脂粒子表面に固着させる微粒子の量は、樹脂粒子に対して  $0.1 \sim 20 \text{ wt} \%$ 、好ましくは  $1 \sim 10 \text{ wt} \%$  の範囲で、目的に応じて選択する必要がある。

#### 【0043】

粒径制御の観点から、少なくとも、 $5 \leq D_v \leq 500$  を満たす樹脂微粒子、望ましくは  $50 \leq D_v \leq 200$  を満たす樹脂微粒子（体積平均粒径： $D_v$  [nm]）であることが望ましい。粒径制御には添加する微粒子の粒度分布が狭い（樹脂微粒子の  $D_v/D_n$  : 1.25 未満）であることが望まれことが要求され、樹脂微粒子であると工法的に狭い粒度分布の粒子が得られやすい。

#### 【0044】

樹脂微粒子は、ソープフリー乳化重合、懸濁重合、分散重合等によって得られ、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよい。例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ナイロン樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体 that 得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

#### 【0045】

ビニル系樹脂としては、メタクリル酸等のカルボキシル基を有すモノマーと共重合されたポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。また、乳化性の観点から、ラジカル重合性を有する界面活性剤を反応開始剤として用いることが好ましい。

#### 【0046】

樹脂微粒子は、ガラス転移点（ $T_g$ ）が $40\sim 100^\circ\text{C}$ であり、重量平均分子量が $9\text{千}\sim 20\text{万}$ であることが条件であり、前述したようにガラス転移点（ $T_g$ ）が $40^\circ\text{C}$ 未満、及び／又は重量平均分子量が $9\text{千}$ 未満の場合、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングを発生してしまう。ガラス転移点（ $T_g$ ）が $100^\circ\text{C}$ 以上、及び／又は重量平均分子量が $20\text{万}$ 以上の場合、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害してしまい、定着下限温度が上がってしまう。

#### 【0047】

トナー粒子に対する残存率が $0.5\sim 5.0\text{wt}\%$ にすることが必要である。残存率が、 $0.5\text{wt}\%$ 未満の時、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングの発生が見られ、また、残存量が $5.0\text{wt}\%$ 以上では、樹脂微粒子がワックスのしみ出しを阻害し、ワックスの離型性効果が得られず、オフセットの発生が見られる。

#### 【0048】

樹脂微粒子の残存率は、トナー粒子に起因せず樹脂微粒子に起因する物質を熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計で分析し、そのピーク面積から算出し測定することができる。検出器としては、質量分析計が好ましいが、特に制限はない。

#### 【0049】

（定着性と透明性・光沢性の両立）

トナーには耐熱保存性、低温定着性、耐オフセット性に加え、特にフルカラートナーにおいては色再現性・透明性・光沢性などの特性が求められる。低温定着性と耐オフセット性の両立を図るために一般的な方法として、例えば、分子量分布の広いバインダー樹脂を用いる方法、また、分子量が数十万～数百万の高分子量成分と、分子量が数千～数万の低分子量成分の、少なくとも2つの分子量ピー

クを有するような樹脂を混合して使用し、それぞれの成分の機態を分離させる方法などがある。高分子量成分は、架橋構造を持っているかゲルの状態であると、ホットオフセットにはより効果的である。

#### 【0050】

一方、透明性・光沢性などを実現するためには、分子量はなるべく小さく、分子量分布はシャープであることが好ましく、上記の方法だけではこれら相反する特性を両立することは難しいとされている。

本発明のトナーは、トナー中に含有されるポリエステル系樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量のピークが1000～30000、30000以上成分が1wt%以上で、且つ、数平均分子量が2000～15000であることと低温定着性と耐オフセット性を両立させている。高分子量成分の含有量が比較的少量でよいのは、変性ポリエステル中の変性基（エステル結合以外の結合基の部分）が水素結合等の強い凝集力を持つためである。変性基の凝集力により、分子量あるいは架橋度では制御できない樹脂特性をコントロールすることができる。

#### 【0051】

また、トナー中に含有されるポリエステル系樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量1000以下成分が0.1～5.0wt%であることが好ましい。分子量1000以下成分が5.0wt%以上であると、対オフセット性にとって好ましくない。分子量1000以下成分が0.1wt%以下であると、原材料の生成及び製造工程の問題で、コストが高くなる。

更に、ホットオフセットに効果的である高分子量成分、即ち、トナー中に含有されるポリエステル系樹脂のTHF不溶分が1～15wt%であると、透明性や光沢性を阻害することなく、十分な耐オフセット性を付与することができる。

#### 【0052】

（有機溶媒）

本発明において、有機溶媒としてトナー組成物を溶解、及び／又は分散可能な溶媒で有れば特に限定するものではない。好ましいものとしては、該溶剤の沸点が150℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤

としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。トナー組成物100部に対する溶剤の使用量は、通常40～300部、好ましくは60～140部、さらに好ましくは80～120部である。

### 【0053】

#### (着色剤)

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバル

トブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

#### 【0054】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブ

チラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

#### 【0055】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練を行い、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

#### 【0056】

(離型剤)

また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは

50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

#### 【0057】

##### (帯電制御剤)

本発明のトナーは必要に応じて帯電制御剤を、トナー組成物に含有もしくはトナー表面に付着させてもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

#### 【0058】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて

使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5 重量部の範囲がよい。10 重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させる事もできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

#### 【0059】

(帯電制御性樹脂微粒子)

高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られる樹脂微粒子分散体が好ましい。特にメタクリル酸等のカルボキシル基を有すモノマーと共重合されたポリスチレン、フッ素系メタクリル酸エステルやフッ素系アクリル酸エステルを乳化重合、分散重合の際共重合体させたものやシリコン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体微粒子が挙げられる。

#### 【0060】

(外添剤)

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu\sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジ

ルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

#### 【0061】

この他高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

#### 【0062】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

#### 【0063】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることかできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1  $\mu$ mのものが好ましい。

#### 【0064】

(製造方法)

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150~280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40~140℃にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定

されることはない。

#### 【0065】

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系溶媒相は、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。また、水性溶媒相に予め樹脂微粒子等の微粒子を添加する場合もある。

#### 【0066】

トナー粒子は、水性相で有機溶媒に溶解、又は分散させたイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体を、アミン類（B）と反応させて形成することにより得られる。水性相でポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水性相に有機溶媒に溶解、又は分散させたポリエステルプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。有機溶媒に溶解、又は分散させたポリエステルプレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、変性されていないポリエステル樹脂などは、水性相で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合後、有機溶媒に溶解、又は分散させた後、水性相にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水性相で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

#### 【0067】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2～20  $\mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散

機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～3000rpm、好ましくは5000～20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150℃（加圧下）、好ましくは40～98℃である。高温なほうが、ポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

#### 【0068】

ポリエステルプレポリマー（A）を含むトナー組成物100部に対する水性相の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

#### 【0069】

トナー組成物が分散された油性相を水性相に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0070】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボ

ン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガーフルオロアルキル(C<sub>6</sub>~C<sub>11</sub>)オキシ]-1-アルキル(C<sub>3</sub>~C<sub>4</sub>)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガーフルオロアルカノイル(C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C<sub>11</sub>~C<sub>20</sub>)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C<sub>7</sub>~C<sub>13</sub>)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C<sub>6</sub>~C<sub>16</sub>)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

#### 【0071】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（ダイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-100、F150（ネオス社製）などが挙げられる。

#### 【0072】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121（旭硝子社製）、フロラードFC-135（住友3M社製）、ユニダインDS-202（ダイキン工業社製）、メガファックF-150、F-824（大日本インキ社製）、エクトップEF-132（

トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

#### 【0073】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

#### 【0074】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリ

オキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

#### 【0075】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

#### 【0076】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

#### 【0077】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた

場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

#### 【0078】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

#### 【0079】

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

#### 【0080】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合を行ったり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

#### 【0081】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

#### 【0082】

（二成分用キャリア）

本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 $\mu$ m程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、

例えば尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径  $1\ \mu\text{m}$  以下のものが好ましい。平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない 1 成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

### 【0083】

#### 【実施例】

以下本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

### 【0084】

(低分子ポリエステルの合成)

製造例 1-1 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 229 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 529 部、テレフタル酸 208 部、アジピン酸 46 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で  $230^{\circ}\text{C}$  で 8 時間反応し、さらに  $10\sim 15\ \text{mmHg}$  の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリ

ット酸 44 部を入れ、180℃、常圧で2時間反応し、[低分子ポリエステル 1] を得た。[低分子ポリエステル 1] は、数平均分子量 2500、重量平均分子量 6700、Tg 43℃、酸価 25 であった。

### 【0085】

(中間体ポリエステルの合成)

#### 製造例 2

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 682 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 81 部、テレフタル酸 283 部、無水トリメリット酸 22 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した [中間体ポリエステル 1] を得た。[中間体ポリエステル 1] は、数平均分子量 2100、重量平均分子量 9500、Tg 55℃、酸価 0.5、水酸基価 51 であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 1] 410 部、イソホロンジイソシアネート 89 部、酢酸エチル 500 部を入れ 100℃ で 5 時間反応し、[プレポリマー 1] を得た。[プレポリマー 1] の遊離イソシアネート重量%は、1.56% であった。[プレポリマー 1] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 50% であった。

### 【0086】

(ケチミンの合成)

#### 製造例 3

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 170 部とメチルエチルケトン 75 部を仕込み、50℃ で 5 時間反応を行い、[ケチミン化合物 1] を得た。[ケチミン化合物 1] のアミン価は 418 であった。

### 【0087】

(MB の合成)

製造例 4-1 水 1200 部、カーボンブラック 800 部、ポリエステル樹脂 800 部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 150℃ で 30 分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マ

スターバッチ 1] を得た。

#### 【0088】

製造例 4-2 水 1200 部、C. I. Pigment yellow 18080 部、ポリエステル樹脂 800 部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 150℃で 30 分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ 2] を得た。

#### 【0089】

製造例 4-3 水 1200 部、Cu-phthalocyanine 15:3800 部、ポリエステル樹脂 800 部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 150℃で 30 分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ 3] を得た。

#### 【0090】

製造例 4-4

水 1200 部、C. I. Pigment red 122800 部、ポリエステル樹脂 800 部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 150℃で 30 分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ 4] を得た。

#### 【0091】

(油相の作成)

製造例 5-1 攪拌棒および温度計をセットした容器に、合成エステルワックス WAX 100 部、CCA (サリチル酸金属錯体 E-84: オリエント化学工業) 20 部、酢酸エチル 880 部を仕込み、攪拌下 80℃に昇温し、80℃のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30℃に冷却した。次いで容器に [マスターバッチ 1] 400 部、酢酸エチル 600 部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 1] を得た。

[原料溶解液 1] 600 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 kg/hr、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3~12 パスの条件で、顔料及び WAX の分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 1] の 65 wt % 酢

酸エチル溶液 2024 部を加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・WAX 分散液 1] を得た。[顔料・WAX 分散液 1] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 4.9% であった。

#### 【0092】

製造法 5-2 製造法 5-1 の、[マスターバッチ 1] を、スチレン [マスターバッチ 2] に変更した以外は製造例 5-1 と同様にして [顔料・WAX 分散液 2] を得た。[顔料・WAX 分散液 1] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 50% であった。

#### 【0093】

製造法 5-3 製造法 5-1 の、[マスターバッチ 1] を、スチレン [マスターバッチ 3] に変更した以外は製造例 5-1 と同様にして [顔料・WAX 分散液 3] を得た。[顔料・WAX 分散液 1] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 49% であった。

#### 【0094】

製造法 5-4 製造法 5-1 の、[マスターバッチ 1] を、スチレン [マスターバッチ 4] に変更した以外は製造例 5-1 と同様にして [顔料・WAX 分散液 4] を得た。[顔料・WAX 分散液 1] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 50% であった。

#### 【0095】

(水相の調整)

製造例 6-1 水 990 部、リン酸三カルシウム 65 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 49.3% 水溶液 (エレミノール MON-7) : 三洋化成工業製) 35 部、酢酸エチル 72 部を混合攪拌した。これを [水相 1] とする。

#### 【0096】

(フッ素系活性剤水溶液の調整)

製造法 7-1

N, N, N, -トリメチルー [3- (4-ペルフルオロノネニルオキシベンズアミド) プロピル] アンモニウム、ヨージド製品名フタージェント 310 (ネオ

ス社製) 10部、メタノール297部を容器に入れ、50℃に加熱し透明になるまで攪拌する。得られたフッ素系活性剤メタノール溶液を、攪拌しているイオン交換水693部に滴下し、滴下終了後50℃で30分攪拌して、[フッ素系活性剤水溶液1]を得た。

#### 【0097】

(乳化⇒脱溶剤)

##### 実施例1

[顔料・WAX分散液1] 806部、[プレポリマー1]を505部、[ケチミン化合物1] 10.7部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1960部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し[乳化スラリー1]を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、50℃で8時間熟成を行い、[分散スラリー1]を得た。

#### 【0098】

(洗浄)

[分散スラリー1] 100部を減圧濾過した後、

①: 濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

②: ①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。

③: ②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

④: ③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行い[濾過ケーキ1]を得た。

#### 【0099】

(フッ素系活性剤処理)

〔濾過ケーキ1〕630部、イオン交換水2928部を容器に入れ、スリーワンモータ（新東科学製）で攪拌（回転数：400rpmで5分）して30℃に加熱する。回転数・温度を保ちながら〔フッ素系活性剤水溶液1〕11部を滴下する。滴下終了後60分間攪拌し、濾過を行い〔フッ素系活性剤処理後濾過ケーキ1〕を得た。

【0100】

(乾燥・風篩)

〔フッ素系活性剤処理後濾過ケーキ1〕を循環乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 $\mu$ mメッシュで篩い〔トナー1〕を得た。

【0101】

実施例2

実施例1の、〔顔料・WAX分散液1〕を、〔顔料・WAX分散液2〕に変更した以外は、実施例1と同様にして〔トナー2〕を得た。

【0102】

実施例3

実施例1の、〔顔料・WAX分散液1〕を、〔顔料・WAX分散液3〕に変更した以外は、実施例1と同様にして〔トナー3〕を得た。

【0103】

実施例4

実施例1の、〔顔料・WAX分散液1〕を、〔顔料・WAX分散液4〕に変更した以外は、実施例1と同様にして〔トナー4〕を得た。

【0104】

(油相の作成)

製造例5-5 〔原料溶解液1〕600部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3~12パスの条件で、顔料及びWAXの分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル1〕の65wt%酢酸エチル溶液588部を加え、上記条件のビーズミルで1パスし、

〔顔料・WAX分散液 5〕を得た。〔顔料・WAX分散液 5〕の固形分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0105】

製造法 5-6

製造法 5-5 の、〔マスターバッチ 1〕を、スチレン〔マスターバッチ 2〕に変更した以外は製造例 5-5 と同様にして〔顔料・WAX分散液 6〕を得た。〔顔料・WAX分散液 6〕の固形分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0106】

製造法 5-7 製造法 5-5 の、〔マスターバッチ 1〕を、スチレン〔マスターバッチ 3〕に変更した以外は製造例 5-5 と同様にして〔顔料・WAX分散液 7〕を得た。〔顔料・WAX分散液 7〕の固形分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0107】

製造法 5-8 製造法 5-5 の、〔マスターバッチ 1〕を、スチレン〔マスターバッチ 4〕に変更した以外は製造例 5-5 と同様にして〔顔料・WAX分散液 8〕を得た。〔顔料・WAX分散液 8〕の固形分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0108】

（乳化⇒脱溶剤）

実施例 5

〔顔料・WAX分散液 5〕 888 部、〔プレポリマー 1〕を 146 部、〔ケチミン化合物 1〕 6.2 部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に〔水相 1〕 1960 部を加え、TKホモミキサーで、回転数 13,000rpmで20分間混合し〔乳化スラリー 2〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー 2〕を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、50℃で8時間熟成を行い、〔分散スラリー 2〕を得た。

【0109】

(洗浄)

[分散スラリー 2] 100部を減圧濾過した後、

①: 濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

②: ①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。

③: ②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

④: ③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行い[濾過ケーキ2]を得た。

【0110】

(フッ素系活性剤処理)

[濾過ケーキ2] 630部、イオン交換水2928部を容器に入れ、スリーワンモータ(新東科学製)で攪拌(回転数:400rpmで5分)して30℃に加熱する。回転数・温度を保ちながら[フッ素系活性剤水溶液1]を滴下する。滴下終了後60分間攪拌し、濾過を行い[フッ素系活性剤処理後濾過ケーキ2]を得た。

【0111】

(乾燥・風篩)

[フッ素系活性剤処理後濾過ケーキ2]を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 $\mu$ mメッシュで篩い[トナー5]を得た。

【0112】

実施例6

実施例5の、[顔料・WAX分散液5]を、[顔料・WAX分散液6]に変更した以外は、実施例5と同様にして[トナー6]を得た。

【0113】

実施例7

実施例 5 の、[顔料・WAX 分散液 5] を、[顔料・WAX 分散液 7] に変更した以外は、実施例 5 と同様にして [トナー 7] を得た。

【0114】

実施例 8

実施例 5 の、[顔料・WAX 分散液 5] を、[顔料・WAX 分散液 8] に変更した以外は、実施例 5 と同様にして [トナー 8] を得た。

【0115】

(有機微粒子エマルジョンの合成)

製造例 8-1

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩 (エレミノール RS-30: 三洋化成工業製) 11 部、スチレン 83 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 111 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75℃で 5 時間熟成してビニル系樹脂 (スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体) の水性分散液 [微粒子分散液 1] を得た。[微粒子分散液 1] を LA-920 で測定した体積平均粒径は、0.10 μm であった。[微粒子分散液 1] の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T<sub>g</sub> は 60℃ であった。

。

【0116】

(水相の調整)

製造例 6-2

水 990 部、[微粒子分散液 1] 83 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液 (エレミノール MON-7): 三洋化成工業製) 37 部、酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを [水相 2] とする。

【0117】

## 実施例 9

実施例 5 の、[水相 1] を、[水相 2] に変更した以外は、実施例 5 と同様にして [トナー 9] を得た。

【0118】

## 実施例 10

実施例 6 の、[水相 1] を、[水相 2] に変更した以外は、実施例 6 と同様にして [トナー 10] を得た。

【0119】

## 実施例 11

実施例 7 の、[水相 1] を、[水相 2] に変更した以外は、実施例 7 と同様にして [トナー 11] を得た。

【0120】

## 実施例 12

実施例 8 の、[水相 1] を、[水相 2] に変更した以外は、実施例 8 と同様にして [トナー 12] を得た。

【0121】

(乳化⇒脱溶剤)

## 実施例 13

[顔料・WAX分散液 5] 888部、[プレポリマー 1] を 146部、[ケチミン化合物 1] 6.2部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で 5,000rpmで1分間混合した後、容器に [水相 2] 1960部を加え、TKホモミキサーで、回転数 13,000rpmで20分間混合し [乳化スラリー 3] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 3] を投入し、10wt%水酸化ナトリウム溶液 81部を添加し、30℃で8時間脱溶剤した後、50℃で8時間熟成を行い、[分散スラリー 3] を得た。

以下、実施例 5 と同様に、洗浄～フッ素系活性剤処理～乾燥・風篩を行い、[トナー 13] を得た。

【0122】

(フッ素系活性剤水溶液の調整)

#### 製造法 7-2

製品名 F-120 (大日本インキ社製) 製品名 10 部、メタノール 297 部を容器に入れ、50℃に加熱し透明になるまで攪拌する。得られたフッ素系活性剤メタノール溶液を、攪拌しているイオン交換水 693 部に滴下し、滴下終了後 50℃で 30 分攪拌して、[フッ素系活性剤水溶液 2] を得た。

#### 【0123】

#### 実施例 14

(洗浄)

実施例 13 で得られた [分散スラリー 3] 100 部を減圧濾過した後、

①: 濾過ケーキにイオン交換水 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12, 000 rpm で 10 分間) した後濾過した。

②: ①の濾過ケーキに 10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12, 000 rpm で 30 分間) した後、減圧濾過した。

③: ②の濾過ケーキに 10% 塩酸 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12, 000 rpm で 10 分間) した後濾過した。

④: ③の濾過ケーキにイオン交換水 300 部を加え、TK ホモミキサーで混合 (回転数 12, 000 rpm で 10 分間) した後濾過する操作を 2 回行い [濾過ケーキ 2] を得た。

#### 【0124】

(フッ素系活性剤処理)

[濾過ケーキ 2] 630 部、イオン交換水 2928 部を容器に入れ、スリーワンモータ (新東科学製) で攪拌 (回転数: 400 rpm で 5 分) して 30℃に加熱する。回転数・温度を保ちながら [フッ素系活性剤水溶液 2] 11 部を滴下する。滴下終了後 60 分間攪拌し、濾過を行い [フッ素系活性剤処理後濾過ケーキ 3] を得た。

#### 【0125】

(乾燥・風篩)

〔フッ素系活性剤処理後濾過ケーキ 3〕を循環乾燥機にて 45℃で 48 時間乾燥し、目開き 75  $\mu$ m メッシュで篩い〔トナー 14〕を得た。

#### 【0126】

##### 実施例 15

実施例 14 の、〔顔料・WAX 分散液 5〕を、〔顔料・WAX 分散液 8〕に変更した以外は、実施例 14 と同様にして〔トナー 15〕を得た。

#### 【0127】

(有機微粒子エマルジョンの合成)

##### 製造例 8-2

製造法 1-1 の、スチレン 83 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 111 部を、スチレン 111 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 55 部、パーペンタフルオロアクリレート 28 部、ジビニルベンゼンに変更する以外は製造例 8-1 と同様にしてビニル系樹脂の水性分散液〔微粒子分散液 2〕を得た。

〔微粒子分散液 2〕を LA-920 で測定した体積平均粒径は、0.16  $\mu$ m であった。〔微粒子分散液 2〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T<sub>g</sub> は 128℃であった。

#### 【0128】

(水相の調整)

##### 製造例 2-3

製造法 8-2 の、〔微粒子分散液 2〕を、〔微粒子分散液 1〕に変更した以外は製造例 6-2 と同様にして〔水相 3〕を得た。

#### 【0129】

(乳化⇒脱溶剤)

##### 実施例 16

〔顔料・WAX 分散液 5〕 888 部、〔プレポリマー 1〕を 146 部、〔ケチミン化合物 1〕 6.2 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5,000 rpm で 1 分間混合した後、容器に〔水相 3〕 1960 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 20 分間混合し〔乳化スラリー 4〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 4] 投入し、10 wt % 水酸化ナトリウム溶液 81 部を添加し、30℃で8時間脱溶剤した後、50℃で8時間熟成を行い、[分散スラリー 4] 得た。

以下、実施例 14 と同様に、洗浄～フッ素系活性剤処理～乾燥・風篩を行い、[トナー 16] を得た。

#### 【0130】

##### 実施例 17

実施例 16 の、[顔料・WAX 分散液 5] を、[顔料・WAX 分散液 8] に変更した以外は、実施例 16 と同様にして [トナー 17] を得た。

#### 【0131】

##### 比較例 1

イオン交換水 709 g に 0.1 M- $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液 451 g を投入し 60℃に加熱した後、TK ホモミキサーを用いて 12,000 rpm にて攪拌した。これに 1.0 M- $\text{CaCl}_2$  水溶液 68 g を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  を含む水系媒体を得た。スチレン 170 g、2-エチルヘキシルアクリレート 30 g、リーガル 400R 10 g、パラフィンワックス (s. p. 70℃) 60 g、ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物 5 g、スチレン-メタクリル酸共重合体 (Mw 5 万、酸価 20 mg KOH/g) 10 g を TK 式ホモミキサーに投入、60℃に加熱し、12,000 rpm にて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 10 g を溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、N<sub>2</sub> 雰囲気下において、TK ホモミキサーにて 10,000 rpm で 20 分間攪拌し、重合性単量体系を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で3時間反応させた後、液温を 80℃とし、10 時間反応させた。

重合反応終了後冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥をして、[トナー 18] を得た。

#### 【0132】

##### 比較例 2

実施例 1 で得られた [濾過ケーキ 1] を、フッ素系活性剤処理は行わずに、以下の処理を行う。

### 【0133】

(洗浄 2 ⇒ 風篩)

[濾過ケーキ 1] 630 部、イオン交換水 2939 部を容器に入れ、スリーワンモータ (新東科学製) で攪拌 (回転数: 400 rpm で 5 分) して 30℃ に加熱し 60 分間攪拌する。濾過を行い、循環乾燥機にて 45℃ で 48 時間乾燥し、目開き 75  $\mu$ m メッシュで篩い [トナー 19] を得た。

### 【0134】

#### 比較例 3

比較例 1 の [濾過ケーキ 1] を、実験例 5 で得られる [濾過ケーキ 2] に変更する以外は、比較例 1 と同様にして [トナー 20] を得た。

得られたトナー 100 部に疎水性シリカ 1.0 部と、疎水化酸化チタン 0.7 部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナー物性値については表 1 に示した。

外添剤処理を施したトナー 5 重量% とシリコーン樹脂を被覆した平均粒子径が 35  $\mu$ m の銅-亜鉛フェライトキャリア 95 重量% からなる現像剤を調製し、Ricoh 製 IPSIO color 8000 改造機にて、各トナーを用いて画像面積率 5% チャート連続 50000 枚出力耐久試験を実施し、下記の基準で評価をおこなって、表 2 に示した。

### 【0135】

(評価項目)

(1) 粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンター T A II」を用い、アパーチャー径 100  $\mu$ m で測定した。体積平均粒径および個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

(2) 円形度

フロー式粒子像分析装置 FPIA-1000 (東亜医用電子株式会社製) により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純



固形物を除去した水 100～150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフオン酸塩を 0.1～0.5 ml 加え、更に測定試料を 0.1～0.5 g 程度加えた。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 1～3 分間分散処理を行ない、分散液濃度を 3000～1 万個/ $\mu$ l として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得た。

### (3) XPS

本発明におけるフッ素、及び炭素の表面量は以下の手法で測定することができる。

装置は、XPS (X線光電子分光法) 法を用いた。測定方法、装置種類、条件等は同様な結果が得られるのであれば特に制限されないが、以下の条件がより好ましい。

装置; PHI 社製 1600S 型 X線光電子分光装置、X線源; Mg K $\alpha$  (400 W)、分析領域; 0.8×2.0 mm。

前処理; 試料はアルミ皿内に詰め込み、カーボンシートで試料ホルダに接着させて測定した。

表面原子濃度算出; PHI 社提供の相対感度因子を用いた。ここでは特にトナー表面数 nm 程度の極表面の領域となる。

また、得られる結果は atomic % (原子個数%) である。

### 【0136】

### (4) 帯電量

現像剤 6 g を計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求めた。トナー濃度は 4.5～5.5 wt % に調整した。

### 【0137】

### (5) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を 938 スペクトロデンシトメーター (X-Rite 社製) により測定した。

### 【0138】

### (6) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ（住友スリーエム（株）製）で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計 RD514 型で測定し、ブランクとの差が 0.01 以下のものを○（良好）、それを越えるものを×（不良）として評価した。

【0139】

【表 1】

|        | トナー No. | トナー粒度分布                           |                                   |              | トナー形状<br>円形度 | XPS   |       |      |
|--------|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------|-------|-------|------|
|        |         | 体積平均<br>粒径<br>Dv[ $\mu\text{m}$ ] | 個数平均<br>粒径<br>Dn[ $\mu\text{m}$ ] | Dv/Dn<br>[-] |              | F     | C     | F/C  |
| 実施例 1  | トナー 1   | 5.26                              | 3.89                              | 1.35         | 0.97         | 2.24  | 74.56 | 0.03 |
| 実施例 2  | トナー 2   | 5.92                              | 4.18                              | 1.42         | 0.96         | 3.20  | 72.37 | 0.04 |
| 実施例 3  | トナー 3   | 5.40                              | 4.01                              | 1.35         | 0.97         | 3.17  | 78.30 | 0.04 |
| 実施例 4  | トナー 4   | 5.76                              | 4.23                              | 1.36         | 0.95         | 4.38  | 76.91 | 0.06 |
| 実施例 5  | トナー 5   | 5.16                              | 3.87                              | 1.33         | 0.97         | 1.18  | 80.15 | 0.01 |
| 実施例 6  | トナー 6   | 5.83                              | 4.20                              | 1.39         | 0.97         | 3.46  | 75.88 | 0.05 |
| 実施例 7  | トナー 7   | 5.55                              | 4.36                              | 1.27         | 0.96         | 3.09  | 79.22 | 0.04 |
| 実施例 8  | トナー 8   | 5.49                              | 4.34                              | 1.26         | 0.95         | 3.87  | 76.37 | 0.05 |
| 実施例 9  | トナー 9   | 5.08                              | 4.48                              | 1.13         | 0.96         | 8.45  | 74.56 | 0.11 |
| 実施例 10 | トナー 10  | 5.47                              | 4.77                              | 1.15         | 0.96         | 9.68  | 72.02 | 0.13 |
| 実施例 11 | トナー 11  | 5.65                              | 4.92                              | 1.15         | 0.97         | 10.22 | 73.94 | 0.14 |
| 実施例 12 | トナー 12  | 5.33                              | 4.68                              | 1.14         | 0.97         | 9.91  | 78.20 | 0.13 |
| 実施例 13 | トナー 13  | 5.13                              | 4.45                              | 1.15         | 0.96         | 6.41  | 74.81 | 0.09 |
| 実施例 14 | トナー 14  | 5.01                              | 4.40                              | 1.14         | 0.96         | 28.18 | 75.02 | 0.38 |
| 実施例 15 | トナー 15  | 5.29                              | 4.59                              | 1.15         | 0.97         | 19.60 | 71.71 | 0.27 |
| 実施例 16 | トナー 16  | 5.11                              | 4.34                              | 1.18         | 0.96         | 36.29 | 75.69 | 0.48 |
| 実施例 17 | トナー 17  | 5.44                              | 4.81                              | 1.13         | 0.96         | 24.37 | 76.74 | 0.32 |
| 比較例 1  | トナー 18  | 6.28                              | 5.60                              | 1.12         | 0.98         | —     | —     | —    |
| 比較例 2  | トナー 19  | 5.26                              | 3.92                              | 1.34         | 0.97         | —     | —     | —    |
| 比較例 3  | トナー 20  | 5.18                              | 3.88                              | 1.34         | 0.97         | —     | —     | —    |

【0140】

【表 2】

|        | トナー<br>No. | トナー帯電量 [ $-\mu\text{C/g}$ ] |           |            | 地汚れ  |           |            | クリーニング <sup>*</sup> |           |            |
|--------|------------|-----------------------------|-----------|------------|------|-----------|------------|---------------------|-----------|------------|
|        |            | スタート                        | 1 万<br>枚後 | 10 万<br>枚後 | スタート | 1 万<br>枚後 | 10 万<br>枚後 | スタート                | 1 万<br>枚後 | 10 万<br>枚後 |
| 実施例 1  | トナー 1      | 28.7                        | 29.6      | 27.1       | 0.02 | 0.03      | 0.08       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 2  | トナー 2      | 29.4                        | 32.8      | 33.1       | 0.01 | 0.03      | 0.06       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 3  | トナー 3      | 25.0                        | 26.9      | 24.5       | 0.02 | 0.03      | 0.07       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 4  | トナー 4      | 32.0                        | 31.9      | 33.8       | 0.01 | 0.04      | 0.06       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 5  | トナー 5      | 26.4                        | 27.1      | 27.7       | 0.01 | 0.03      | 0.09       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 6  | トナー 6      | 30.3                        | 28.0      | 29.6       | 0.02 | 0.02      | 0.05       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 7  | トナー 7      | 27.2                        | 26.6      | 27.3       | 0.02 | 0.01      | 0.07       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 8  | トナー 8      | 28.6                        | 28.5      | 29.1       | 0.01 | 0.02      | 0.06       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 9  | トナー 9      | 29.8                        | 28.6      | 28.3       | 0.02 | 0.03      | 0.04       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 10 | トナー 10     | 27.9                        | 26.5      | 26.4       | 0.02 | 0.03      | 0.03       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 11 | トナー 11     | 28.9                        | 27.3      | 27.1       | 0.02 | 0.04      | 0.04       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 12 | トナー 12     | 26.8                        | 28.6      | 28.0       | 0.03 | 0.03      | 0.03       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 13 | トナー 13     | 29.5                        | 29.3      | 26.9       | 0.03 | 0.05      | 0.06       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 14 | トナー 14     | 27.9                        | 27.4      | 27.7       | 0.01 | 0.02      | 0.02       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 15 | トナー 15     | 28.1                        | 28.0      | 28.4       | 0.02 | 0.02      | 0.02       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 16 | トナー 16     | 36.3                        | 36.9      | 36.7       | 0.02 | 0.01      | 0.02       | ○                   | ○         | ○          |
| 実施例 17 | トナー 17     | 38.9                        | 38.1      | 38.8       | 0.01 | 0.02      | 0.02       | ○                   | ○         | ○          |
| 比較例 1  | トナー 25     | 30.6                        | —         | —          | 0.05 | —         | —          | ○                   | —         | —          |
| 比較例 2  | トナー 26     | 28.3                        | 16.4      | —          | 0.12 | 0.24      | —          | ×                   | ×         | —          |
| 比較例 3  | トナー 27     | 37.2                        | 42.3      | —          | 0.10 | 0.46      | —          | ×                   | ×         | —          |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナーの高流動性、低温定着性、良好なホットオフセット性を維持しつつ、帯電安定性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナーを提供する。

【解決手段】 有機溶媒中に、少なくとも活性水素と反応可能な変性されたポリエステル系樹脂を含む結着樹脂、着色剤、離型剤を含有したトナー組成物を溶解或いは分散させ、該トナー組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させるとともに伸長反応させ、有機溶媒を除去、洗浄、乾燥して得られるトナーにおいて、該トナーの表面にフッ素原子を有する化合物を含有しており、フッ素原子の存在量（F）と炭素原子の存在量（C）の関係がXPSの測定で、 $0.01 \leq F/C \leq 0.50$ を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

特願 2003-075828

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー